

TENT COOPERATION TRE/

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner
 US Department of Commerce
 United States Patent and Trademark
 Office, PCT
 2011 South Clark Place Room
 CP2/5C24
 Arlington, VA 22202
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE
 in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 14 February 2001 (14.02.01)	
International application No. PCT/JP00/03982	Applicant's or agent's file reference A041-04PCT
International filing date (day/month/year) 16 June 2000 (16.06.00)	Priority date (day/month/year) 18 June 1999 (18.06.99)
Applicant SUGAWARA, Tadashi et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:
 09 January 2001 (09.01.01)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer R. Forax Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	--

P C T

国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)
[PCT18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 A041-04PCT	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220) 及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JPO0/03982	国際出願日 (日.月.年) 16.06.00	優先日 (日.月.年) 18.06.99
出願人(氏名又は名称) 科学技術振興事業団		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 2 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 1 図とする。 ☒ 出願人が示したとおりである。

☐ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01F 1/00, 41/24, B22F 1/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01F 1/00, 41/24, B22F 1/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996

日本国公開実用新案公報 1971-2000

日本国実用新案登録公報 1996-2000

日本国登録実用新案公報 1994-2000

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名、及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 11-60581, A (三井化学株式会社), 2. 3月. 1999 (02. 03. 99), 段落【0001】, 【0008】 - 【0009】 (ファミリーなし)	1-5

☐ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

29. 08. 00

国際調査報告の発送日

12.09.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

平塚 義三

5R

7371

電話番号 03-3581-1101 内線 6794

REC'D 05 OCT 2001

WIPO PCT

PCT

国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)
(PCT36条及びPCT規則70)

出願人又は代理人 の書類記号 A041-04PCT	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知(様式PCT/ IPEA/416)を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JPO0/03982	国際出願日 (日.月.年) 16.06.00	優先日 (日.月.年) 18.06.99
国際特許分類(IPC) Int. C17 H01F 1/00, 41/24, B22F 1/02		
出願人(氏名又は名称) 科学技術振興事業団		

- 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条(PCT36条)の規定に従い送付する。
- この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 3 ページからなる。
☒ この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。
(PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照)
この附属書類は、全部で 2 ページである。

- この国際予備審査報告は、次の内容を含む。
 - ☒ 国際予備審査報告の基礎
 - ☐ 優先権
 - ☐ 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成
 - ☐ 発明の単一性の欠如
 - ☒ PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明
 - ☐ ある種の引用文献
 - ☐ 国際出願の不備
 - ☐ 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 09.01.01	国際予備審査報告を作成した日 18.09.01	
名称及びあて先 日本国特許庁(IPEA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官(権限のある職員) 酒井 朋広	5R 8935
電話番号 03-3581-1101 内線 3565		

I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に
 応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。
 PCT規則70.16, 70.17)

☐ 出願時の国際出願書類

☒ 明細書 第 1-10 ページ、 出願時に提出されたもの
 明細書 第 _____ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 明細書 第 _____ ページ、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの

☒ 請求の範囲 第 _____ 項、 出願時に提出されたもの
 請求の範囲 第 _____ 項、 PCT19条の規定に基づき補正されたもの
 請求の範囲 第 _____ 項、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 請求の範囲 第 1-7 項、 29.03.01 付の書簡と共に提出されたもの

☒ 図面 第 1-7 ~~ページ~~図、 出願時に提出されたもの
 図面 第 _____ ページ/図、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 図面 第 _____ ページ/図、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの

☐ 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 出願時に提出されたもの
 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である _____ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語
☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

☐ 明細書 第 _____ ページ
☐ 請求の範囲 第 _____ 項
☐ 図面 図面の第 _____ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならず、本報告に添付する。)

V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条(PCT35条(2))に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性(N)

請求の範囲	1-7	有
請求の範囲		無

進歩性(IS)

請求の範囲	1-7	有
請求の範囲		無

産業上の利用可能性(IA)

請求の範囲	1-7	有
請求の範囲		無

2. 文献及び説明(PCT規則70.7)

JP 11-60581 A (三井化学株式会社)

上記文献は、国際調査報告に記載されたものである。
チオールが化学吸着し得る金属のイオンを含む塩を還元し、有機吸着型金属微粒子を合成することが開示されている。

1

請 求 の 範 囲

1. (補正後) チオールが化学吸着して生成される金属微粒子の配位子を、不対電子を有するチオール型有機ラジカル配位子とし、該有機ラジカルの前記不対電子のスピンを強磁性的に整列させて得られる金属微粒子からなる有機ラジカル化学吸着型金微粒子を合成する際に、チオールが化学吸着して生成される金属微粒子の配位子として、最初に安定化配位子が吸着したものを作製し、次に、該安定化配位子を、不対電子を有するチオール型有機ラジカルに置換することを特徴とする有機・無機複合磁性材料の製造方法。
- 1 0 2. (補正後) チオールが化学吸着して生成される金属微粒子の配位子を、不対電子を有するチオール型有機ラジカル配位子とし、該有機ラジカルの前記不対電子のスピンを強磁性的に整列させて得られる金属微粒子からなる有機ラジカル化学吸着型金微粒子を合成する際に、長鎖アルキル基を有するチオール配位型 π -共役有機ラジカルまたはその誘導体の存在下、塩化金酸を還元剤で還元し、直接、1 5 有機ラジカル化学吸着型金微粒子を合成することを特徴とする有機・無機複合磁性材料の製造方法。
3. (補正後) 請求の範囲第1項または第2項記載の方法で得られた有機ラジカル化学吸着型金微粒子を用いて作製された有機・無機複合型磁性薄膜。
4. (補正後) 請求の範囲第1項または第2項記載の方法で得られた有機ラジカル化学吸着型金微粒子を用い、さらに成膜の際に微粒子間に強い磁氣的相互作用をもたらすために、 π -共役系を有する架橋型配位子を添加することにより作製された有機・無機複合型磁性薄膜。

- 1 5. (補正後) 請求の範囲第 1 項または第 2 項記載の方法で得られた有機ラジカル化学吸着型金微粒子を、単独、あるいは π -共役系を有する架橋型配位子と共に有機溶媒に溶かして、これを基板に塗布して作製された有機・無機複合型磁性薄膜。
- 5 6. (追加) チオールが化学吸着して生成される金属微粒子の配位子を、不対電子を有するチオール型有機ラジカル配位子とし、該有機ラジカルの前記不対電子のスピンを強磁性的に整列させて得られる金属微粒子からなる有機・無機複合磁性材料。
7. (追加) チオール配位型有機ラジカルの不対電子が、 π -結合を介して金属微
- 1 0 粒子を磁氣的相互作用を持つように化学吸着していることを特徴とする請求の範囲第 6 項記載の有機・無機複合磁性材料。

1 5

2 0

47
Translation
09/926764
2000

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference A041-04PCT	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/JP00/03982	International filing date (day/month/year) 16 June 2000 (16.06.00)	Priority date (day/month/year) 18 June 1999 (18.06.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC H01F 1/00, 41/24, B22F 1/02		
Applicant JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY CORPORATION		

- This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
- This REPORT consists of a total of 3 sheets, including this cover sheet.
☒ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).
These annexes consist of a total of 2 sheets.

- This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 09 January 2001 (09.01.01)	Date of completion of this report 18 September 2001 (18.09.2001)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP00/03982

I. Basis of the report

1. With regard to the **elements** of the international application:*

- ☐ the international application as originally filed
- ☒ the description:
 pages _____ 1-10 _____, as originally filed
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____
- ☒ the claims:
 pages _____, as originally filed
 pages _____, as amended (together with any statement under Article 19
 pages _____, filed with the demand
 pages _____ 1-7 _____, filed with the letter of _____ 29 March 2001 (29.03.2001)
- ☒ the drawings:
 pages _____ 1-7 _____, as originally filed
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description:
 pages _____, as originally filed
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the **language**, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.
 These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/JP 00/03982

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	1 - 7	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1 - 7	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1 - 7	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

JP, 11-60581, A (Mitsui Chemical Inc.)

The above-listed document is cited in the international search report.

Said document discloses the feature of synthesising organically adsorbing metal ultrafine particles by reducing a salt of an ion of a metal that is capable of chemically adsorbed a thiol.

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2000 年12 月28 日 (28.12.2000)

PCT

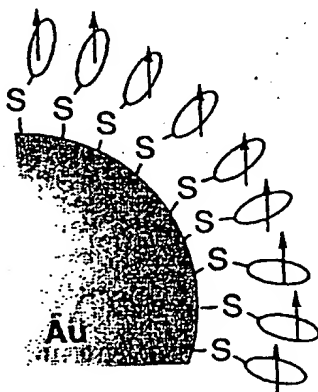
(10) 国際公開番号
WO 00/79547 A1

- (51) 国際特許分類: H01F 1/00, 41/24, B22F 1/02 田谷区岡本1-3-4-302 Tokyo (JP). 泉岡 明 (IZUOKA, Akira) [JP/JP]; 〒214-0005 神奈川県川崎市多摩区寺尾台2-8-1-15-102 Kanagawa (JP). 櫻井尋海 (SAKURAI, Hiromi) [JP/JP]; 〒174-0054 東京都板橋区宮本町8-4 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/03982
- (22) 国際出願日: 2000 年6 月16 日 (16.06.2000)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (74) 代理人: 西 義之 (NISHI, Yoshiyuki); 〒235-0036 神奈川県横浜市磯子区中原4-26-32-211 西特許事務所 Kanagawa (JP).
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願平11/173395 1999 年6 月18 日 (18.06.1999) JP (81) 指定国 (国内): CA, KR, US.
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 科学技術振興事業団 (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY CORPORATION) [JP/JP]; 〒332-0012 埼玉県川口市本町4-1-8 Saitama (JP). (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 菅原 正 (SUGAWARA, Tadashi) [JP/JP]; 〒157-0076 東京都世
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ORGANIC-INORGANIC COMPOSITE MAGNETIC MATERIAL AND METHOD FOR PREPARING THE SAME

(54) 発明の名称: 有機・無機複合磁性材料とその製造方法

(57) Abstract: An organic-inorganic composite magnetic material having superparamagnetism or ferromagnetism which comprises a metal powder and an organic radical chemisorbed on the surface thereof is prepared by a method which comprises reducing a salt of an ion of a metal capable of chemisorption of a thiol by a reducing agent in the presence of a stabilizing ligand and replacing the stabilizing ligand adsorbed on a soluble fine metal powder by a thiol type organic radical having an unpaired electron, to thereby synthesize a fine metal powder having an organic moiety adsorbed thereon.



WO 00/79547 A1



(57) 要約:

チオールが化学吸着し得る金属のイオンを含む塩を、安定化配位子存在下、還元剤で還元し、生成した可溶性金属微粒子に吸着している安定化配位子を、不対電子を有するチオール型有機ラジカルに置換することにより有機吸着型金属微粒子を合成して、有機ラジカル分子が金属表面に化学吸着して形成された超常磁性または強磁性を有する有機・無機複合型磁性材料を製造する。

明 細 書

1 有機・無機複合磁性材料とその製造方法

技術分野

本発明は、有機磁性材料、特に、有機ラジカルを無機成分である金属表面に化学吸着することによって作製される有機・無機複合型磁性材料とその製造方法に関する。

背景技術

本発明に関係した有機・無機複合型材料として、アルカンチオールが化学吸着した金微粒子がある。この金微粒子は、塩化金酸水溶液に有機溶媒に溶かしたアルカンチオールを添加し、界面活性剤存在下、還元剤を加えることにより合成できる。また、生成した金微粒子は、アルカンチオールが化学吸着することにより安定化されていることが知られている。

これまで、アルカンチオールが化学吸着した金微粒子が自己集合化する性質を利用して、導電性を中心とした機能性有機材料の開発が試みられている。しかしながら、チオールが化学吸着した金微粒子からなる機能性材料において、磁性に着眼した例はない。従って、チオールが化学吸着した金およびその他の金属微粒子を、有機・無機複合型材料として磁気デバイスに適用した報告は皆無である。

有機・無機複合型材料として、アルカンチオールが化学吸着した金微粒子については、これまで下記のような報告がなされている。すなわち、合成方法に関し

1 て、M. B r u s tらは、テトラオクチルアンモニウムを層間移動触媒として用
いて2層系で金イオンを金に還元して金-アルカンチオールを合成する方法を紹介
している(J. Chem. Soc., Chem. Comm., 801, 1994)。K. V. S a r a t h yらは、
水酸化ナトリウム水溶液中で、テトラキス(ヒドロキシルメチル)ホスホニウム
5 クロリドにより金イオンを還元し、酸性にして有機層中のドデカンチオールと配
位子交換させるとサイズ(5 nm位)の揃ったクラスターが規則的構造体を作っ
ていると報告している(Chem. Comm., 537, 1997)。

また、その物性、構造に関して、R. H. T e r r i l lらは、アルキル鎖の
長さの異なるチオールを金粒子に吸着させ、その固体物性の測定を行っている(J.
1 0 Am. Chem. Soc., 117, 12537, 1995)。M. B r u s tらは、ジチオールでコートした
金粒子の伝導挙動について、金粒子が構造体を形成している透過型電子顕微鏡の
写真を用いて報告している(Adv. Mater., 7, 795, 1995)。S. C h e nらは、サイ
ズの異なる金-チオールナノ粒子の伝導挙動について、走査型トンネル顕微鏡で
の測定結果を報告している(Science, 280, 2098, 1998)。さらに、R. P. A n d
1 5 r e sらは、金の(111)面にジチオールを並べ、その上に金ナノ粒子を吸着
させ、走査型トンネル顕微鏡でI-V曲線を測定したところ、一電子トンネリン
グに基づくCoulomb staircase が観測されたことを報告している(Science, 272, 1
323, 1996)。上記の各報告は、金微粒子の合成法や電気的性質および自己集合化
した系について述べたものである。

2 0 従来、チオール金微粒子の自己組織的に配列する性質を利用して、種々の機能
性有機材料の開発が試みられている。例えば、特開平9-278598号公報に
は、ミセル型金属微粒子において微粒子の表面に有機物の分子鎖が吸着して金属

- 1 微粒子をミセル状に覆ったものが記載され、この微粒子は、金属微粒子材料、金属塗装材料、微粒子ゲル材、金属極超薄膜作成装置、光エネルギー変換装置等に用いられることを開示している。

特開平6-45142号公報に記載されているように、単分子膜や累積膜を構成する分子が基体と直接または間接的に、Si, Ge, Sn, Ti, Zr, S, Cから選ばれる少なくとも一つの原子を介して共有結合で固定されている有機膜であって、前記有機膜内に金属及び／またはラジカルに由来する不対電子を有し、かつ磁性を有する磁性膜が公知であるが、不対電子を有する金属および／またはラジカルが飽和の炭化水素鎖を介し、基板につながれているため、不対電子間で
10 の磁氣的相互作用は極めて弱いと考えられる。

発明の開示

(発明が解決しようとする課題)

本発明は、この点を解決し、超常磁性または強磁性を有する有機・無機複合型
15 磁性材料の製造方法とを提供することを目的とし、さらに有機材料を磁気デバイスに応用する道を拓こうとするものである。

(課題を解決するための手段)

金微粒子を分子と見立て、ナノスピンドバイスの構成分子として利用することも可能であろうと考えられるので、我々は、金微粒子に化学吸着させるチオールに
20 有機ラジカルを導入し、金微粒子の伝導電子とラジカルの局在スピンとの間の磁氣的相互作用についての研究を行い、本発明を完成した。

すなわち、本発明は、不対電子に起因する局在スピンを担う有機ラジカル分子

1 が、金属表面に化学吸着して形成された有機・無機の複合型材料の製造方法において、金属表面に吸着した有機ラジカルの局在スピンの、金属の伝導電子との磁氣的相互作用によって、強磁性的に整列した有機・無機複合型磁性材料を製造する方法である。

5 前記金属としては、Au（金）の他、Ag（銀）、Pt（白金）、Pd（パラジウム）、Rh（ロジウム）、Ru（ルテニウム）等、チオールが化学吸着する全ての金属、およびその合金が対象となる。これらの金属と、チオール基を有するラジカルおよびその誘導体を共存させることにより、金属表面に有機ラジカルが吸着する。例えば、前記金属が金の場合、金微粒子表面にチオール配位型有機

10 ラジカル分子が化学吸着して形成された有機ラジカル化学吸着型金微粒子からなる有機・無機複合磁性材料が得られる。

有機ラジカルは、パラ位にチオール基を有するフェニルニトロニルニトロキシドもしくはその誘導体、またはメタ位にチオール基を有するフェニルニトロキシドもしくはその誘導体であることが好ましい。なお、使用するラジカル配位子は、

15 必ずしもチオールを置換基として有するラジカルでなくともよい。金属に化学吸着するジスルフィドやチオカルボン酸から誘導される置換基を有するラジカルも可能である。

また、本発明は、チオールが化学吸着し得る金属のイオンを含む塩を、安定化配位子存在下、還元剤で還元し、生成した可溶性金属微粒子に吸着している安定

20 化配位子を、不対電子を有するチオール型有機ラジカルに置換することにより有機吸着型金属微粒子を合成することを特徴とする有機・無機複合磁性材料の製造方法である。用いる安定化配位子としては、アルカンチオールをはじめとして、

- 1 芳香族チオール、四級アンモニウム塩、四級ホスホニウム塩、金属配位子を側鎖として有するポリマーといった、金属粒子が会合しないように安定化できる配位子が利用可能である。

- 好ましくは、有機ラジカル化学吸着型金微粒子を合成する際に、長鎖アルキル
5 基を有するチオール配位型有機ラジカルまたはその誘導体の存在下、塩化金酸を還元剤で還元し、直接、上記の有機ラジカル化学吸着型金微粒子を合成する。

さらに、本発明は、上記の方法で得られた有機ラジカル化学吸着型金属微粒子を用いて作製された有機・無機複合型磁性薄膜、および同様に成膜の際に、架橋型配位子を添加して作製された有機・無機複合型強磁性薄膜である。

- 10 好ましくは、上記の方法で得られた有機ラジカル化学吸着型金属微粒子を単独で、あるいは自己凝集化の際に架橋型配位子と共に有機溶媒に溶かして、これを基板に塗布して有機・無機複合型磁性薄膜を作製する。塗布方法としては、スピ
ンコーティング法、あるいは水面上で自己凝集させる水面凝集法等を適用できる

- 本発明の製造方法で得られた有機・無機複合型磁性材料は、従来技術とは異な
15 り、チオール配位型有機ラジカル部の不対電子が π -結合を介し、金属微粒子に直接化学吸着しているため、化学吸着しているラジカル間に金属微粒子の伝導電子を介した強い磁氣的相互作用が生じる点に特色がある。

- 導電性を持つ非磁性の微細材料に、チオール化学吸着型ラジカルを添加することにより、磁性を付与することができる。このような磁性材料においては、金属
20 内の伝導電子との相互作用により、ラジカル上の不対電子が同じ方向を向き、強磁性的スピン配列が実現する。なお、伝導電子を有する微粒子の場合は、各微粒子上の不対電子は強磁性的に整列し超常磁性を示すが、粒子間では揃っていない。

- 1 チオール基をもつ架橋型配位子を添加し、微粒子間の電子構造を接合すると、粒子間でも不対電子が整列し、強磁性薄膜を作成することが出来る。

図面の簡単な説明

- 5 図1は、ラジカルの吸着した金微粒子の模式図である。図2は、チオール配位型有機ラジカルを用いた金属表面化学形成法を示す概念図である。図3は、有機ラジカル化学吸着型微粒子（固体）のEPRスペクトルである。図4は、有機ラジカル化学吸着型金微粒子のEPRシグナル強度および線幅の温度依存性を示すグラフである。図5は、有機ラジカル化学吸着型金微粒子の磁化率と温度の積（ $\chi_{para} \cdot T$ ）の温度依存性を示すグラフである。図6のa）は、強磁性的スピン配列を示す微粒子の超常磁性超薄膜の模式図、図6のb）は、強磁性的スピン配列を示す微粒子を架橋型配位子で連結することにより出現する性超薄膜の模式図である。図7は、本発明の製造方法における式1、式2、式3を示す。

15 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施の形態について、金属として金を対象とした場合について、図を参照しながら説明する。図1は、磁性材料となるラジカルの吸着した金微粒子のモデルを示す。この有機ラジカル化学吸着型金微粒子は、図7に示す式1および式2に示す反応経路に従い合成できる。

- 20 まず、塩化金酸を、四級アンモニウム塩あるいはアルカンチオール等の存在下、還元剤で還元し、配位子で安定化した金微粒子1を合成し、これにチオールまたはその誘導体を置換基として有する有機ラジカル2を添加することにより、配位

- 1 子置換反応を行い、有機ラジカルが化学吸着した金微粒子 3 を合成することができる。

なお、ラジカル配位子は、必ずしもチオールでなくてよい。金属に化学吸着するジスルフィドやチオカルボン酸誘導体等も可能である。

- 5 金に吸着したチオールは、一般的にプロトンが脱離したチオレートとして存在していると考えられている。チオレートとフェニルニトロニルニトロキシドからなるラジカルは、スピン分極ドナーであることから、このラジカルが金微粒子に化学吸着すると金微粒子の伝導バンドへ分極する。そのため全ての局在電子が強磁性的にそろふ。

10 (実施例)

さらに、実施例に基づいて合成法および化学吸着金微粒子の磁気的性質を詳細に説明する。

実施例 1

[有機ラジカルが吸着した磁性金微粒子の合成法]

- 15 図 7 に示す式 3 にしたがって合成した。すなわち、塩化金酸 ($\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 1.0 g (2.4 mmol) を乾燥テトラヒドロフラン (THF) 30 mL に溶かし、エタンチオール 0.54 mL (7.3 mmol) を加え、窒素雰囲気下で攪拌した。反応溶液を氷浴で冷やしながら水素化トリエチルホウ素リチウム (LiEt_3BH) の THF 溶液 (1.0 mol/L) 50 mL を約 30 分かけ滴
20 下した。

還元剤 (水素化トリエチルホウ素リチウム) を滴下後、氷浴をはずし、室温で一晩攪拌した。この過程で塩化金酸のエタンチオール錯体が還元され、エタンチ

- 1 オールが化学吸着した金微粒子が生成した。

一旦、この微粒子を析出させ、溶液中の無機イオンと分離するために、エタノール 2 mL、さらに氷水 10 mL を加え、1 時間攪拌後、析出する黒色粉末を濾別した。黒色固体を 30 mL のトルエンに懸濁させ、さらにエタノール 0.

- 5 2 mL を加え、懸濁溶液を 5 分間攪拌後、式 3 中の 4 で示す構造のラジカルジスルフィド 164 mg (0.32 mmol) の塩化メチレン溶液 18 mL を加えた。数分後、チオール配位型有機ラジカルが化学吸着した金微粒子 (黒色固体) が析出したので、これを単離した。

- 析出した金アルカンチオールにチオール配位型有機ラジカルをジスルフィドの
10 形で加えることにより、金微粒子表面でエタンチオレートとの酸化還元過程を含む交換反応が起こり、有機ラジカル化学吸着型金微粒子が生成した。また、この際、長鎖アルキル鎖を有するチオール配位型有機ラジカルを用いると、エタンチオールを介さず直接金微粒子に化学吸着させることが出来る。

[有機ラジカルが化学吸着した磁性金微粒子の磁氣的性質]

- 15 黒色固体状のラジカル磁性金微粒子の室温の電子スピン共鳴 (EPR) スペクトルは、図 3 に示すように、ラジカル金微粒子に由来する広い半値幅を有する吸収 ($g = 1.947$ 、 $\Delta H_{pp} = 36 \text{ mT}$) を与える。また、図 4 に示すように、吸収強度 (Signal Intensity) の温度依存性は、20 K から 200 K において Curie 常磁性的な振舞いをする。また、吸収の線幅が温度の逆数に比例する点が特徴
20 的である。

図 5 に、同試料の超伝導量子干渉計 (SQUID) による磁化率の測定において、温度に依存しない磁化率 (反磁性、Pauli 常磁性、強磁性成分等) を差し引い

- 1 て求めた常磁性磁化率 (X_p) の温度依存性を示す。破線は、金と有機ラジカルを 3 : 1 の割合で含む試料において、有機ラジカル間に磁氣的相互作用がないと仮定した時のキュリー一定数を示す。

図 5 に示すように、キュリー一定数 $3 \times 10^{-3} \text{emu K / gram}$ およびワイス温度 -2.5 K と解析され、このキュリー一定数より、平均のスピン量子数が約 8 ± 3 と決定される。このことは、1 つの金微粒子に吸着した有機ラジカルが室温で平均して約 16 個強磁性的にスピンの向きを揃えていることを示している。

すなわち、以上の実施例の結果は、図 6 の上寄りに模式図で示す超常磁性を示す有機ラジカル化学吸着型金微粒子が生成した証拠と考えてよい。なお、この試料は、金微粒子のサイズおよび 1 つの金微粒子に化学吸着する有機ラジカル

10 の個数に分布があるため、スピン量子数も一定の分布を示す。

また、長鎖アルキル基を有するチオール配位型有機ラジカルが化学吸着した磁性金微粒子は有機溶媒に可溶であることから、その溶液をスピコート法、または溶液を水面に浮かべた後、溶媒を気化させ、水面で金微粒子を凝集させる水面凝集法により、磁性薄膜を作成することができる。この薄膜は、固体試料と同様に超常磁性を示す。さらに、架橋型配位子を有機溶媒に添加することにより、図 6 の下寄りの模式図に示すように、金微粒子間のスピンの向きがすべて揃った強磁性薄膜を作成することが出来る。

15

20 産業上の利用可能性

以上のように、本発明は、有機ラジカル分子と無機成分である金属の複合材料で、有機ラジカルの不対電子と、金属の伝導電子の磁氣的相互作用を用いて、有

- 1 機ラジカルの不対電子を強磁性的に整列させることにより超常磁性体を実現するものである。さらには、これら超常磁性を示す金属微粒子を架橋型配位子でつなぎ、強磁性を示す薄膜とすることにより新規な有機・無機複合強磁性材料を提供する。
- 5 金属の形態は、金属薄膜、ナノメートルレベルの微粒子、微細加工された金属配線、または電極パターンにも適用できる。したがって、本発明の製造方法による磁性材料は、各種の微細エレクトロニクスデバイスの磁気デバイスに広範に利用することができる。

1 0

1 5

2 0

1

請 求 の 範 囲

1. チオールが化学吸着し得る金属のイオンを含む塩を、安定化配位子存在下、還元剤で還元し、生成した可溶性金属微粒子に吸着している安定化配位子を、不對電子を有するチオール型有機ラジカルに置換することにより有機吸着型金属微

5 粒子を合成することを特徴とする有機・無機複合磁性材料の製造方法。

2. 有機ラジカル化学吸着型金微粒子を合成する際に、長鎖アルキル基を有するチオール配位型有機ラジカルまたはその誘導体の存在下、塩化金酸を還元剤で還元し、直接、有機ラジカル化学吸着型金微粒子を合成することを特徴とする請求の範囲第1項記載の有機・無機複合磁性材料の製造方法。

1 0 3. 請求の範囲第1項または第2項記載の方法で得られた有機ラジカル化学吸着型金属微粒子を用いて作製された有機・無機複合型磁性薄膜。

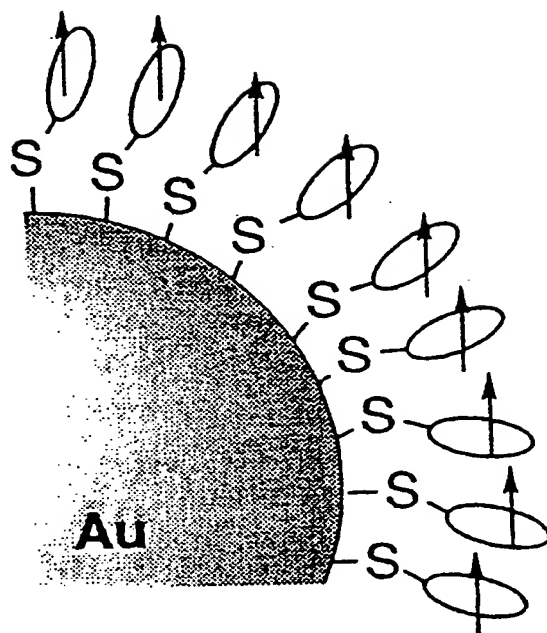
4. 請求の範囲第1項または第2項記載の方法で得られた有機ラジカル化学吸着型金属微粒子を用いて、成膜の際に、架橋型配位子を添加して作製された有機・無機複合型強磁性薄膜。

1 5 5. 請求の範囲第1項または第2項記載の方法で得られた有機ラジカル化学吸着型金属微粒子を単独、あるいは架橋型配位子と共に有機溶媒に溶かして、これを基板に塗布して作製された有機・無機複合型磁性薄膜。

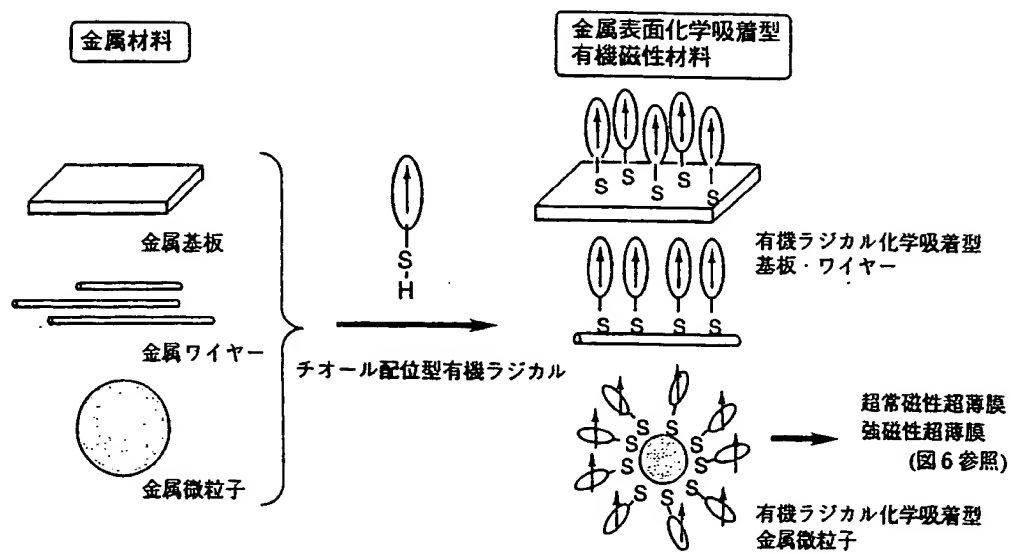
2 0

1 / 4

第1図

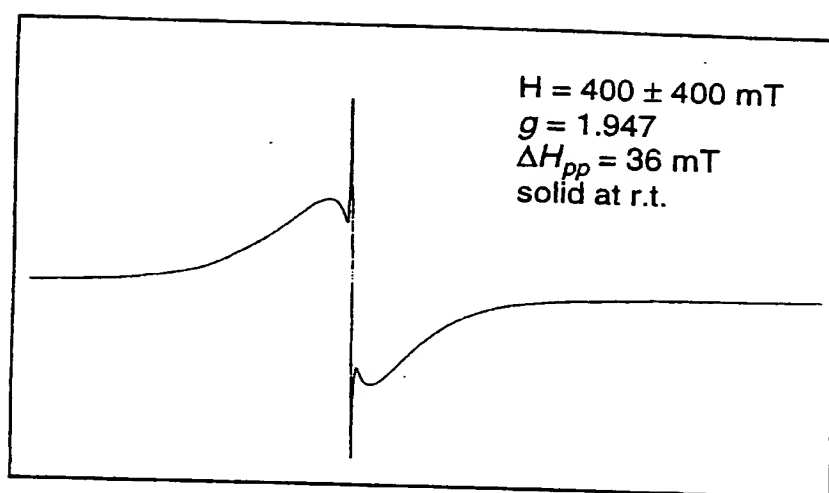


第2図

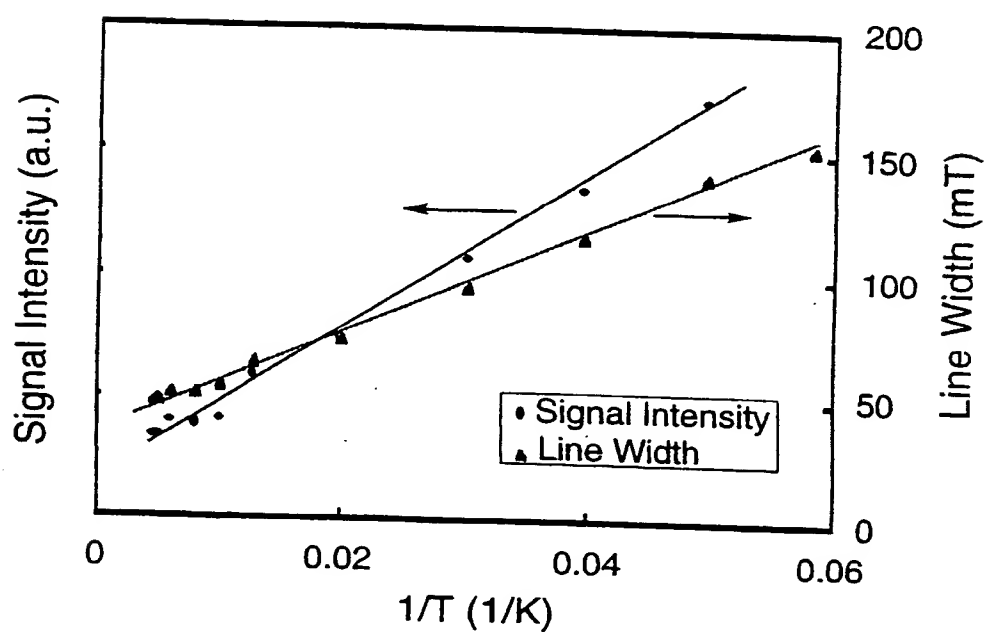


2 / 4

第3図

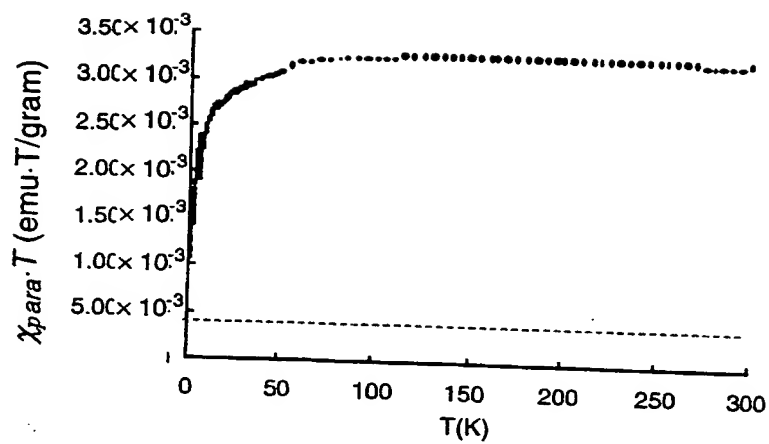


第4図

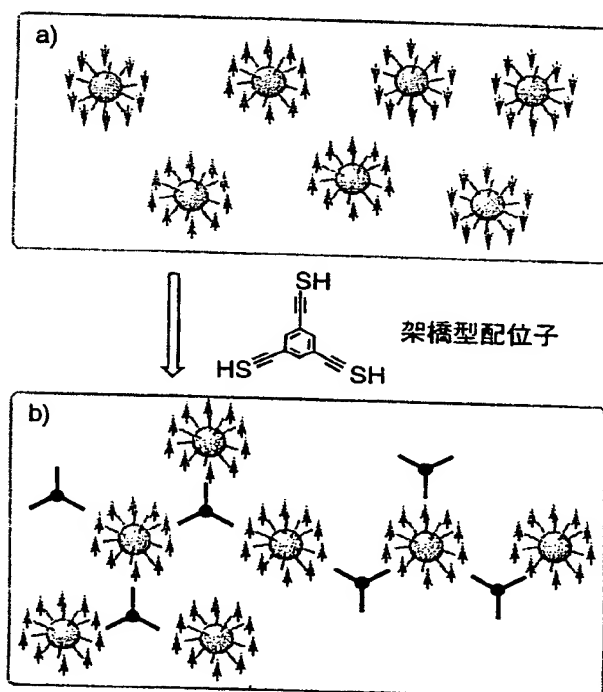


3 / 4

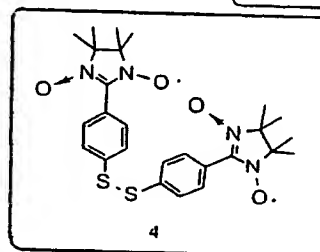
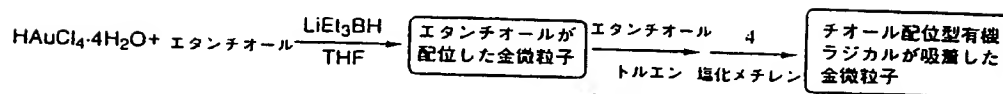
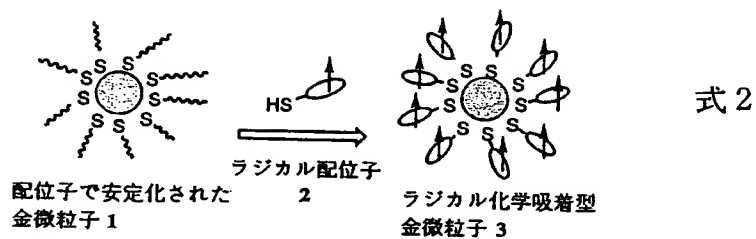
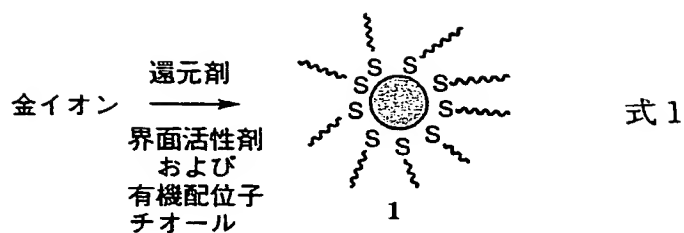
第5図



第6図



第7図



式3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/03982

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01F 1/00, 41/24, B22F 1/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01F 1/00, 41/24, B22F 1/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2000	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 11-60581, A (Mitsui Chemicals, Ltd.), 02 March, 1999 (02.03.99), Par. Nos. [0001], [0008] to [0009] (Family: none)	1-5

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
29 August, 2000 (29.08.00)

Date of mailing of the international search report
12 September, 2000 (12.09.00)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP00/03982

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01F 1/00, 41/24, B22F 1/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01F 1/00, 41/24, B22F 1/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996

日本国公開実用新案公報 1971-2000

日本国実用新案登録公報 1996-2000

日本国登録実用新案公報 1994-2000

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 11-60581, A (三井化学株式会社), 2. 3月. 1999 (02. 03. 99), 段落【0001】, 【0008】 - 【0009】 (ファミリーなし)	1-5

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

29. 08. 00

国際調査報告の発送日

12.09.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

平塚 義三



5R

7371

電話番号 03-3581-1101 内線 6794